

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-319211

(43) 公開日 平成10年(1998)12月4日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
G 0 2 B 1/11		G 0 2 B 1/10 A
G 0 2 F 1/1335	5 0 0	G 0 2 F 1/1335 5 0 0
G 0 9 F 9/00	3 1 8	G 0 9 F 9/00 3 1 8 A

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平9-128994	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成9年(1997)5月19日	(72) 発明者	中村 和浩 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(72) 発明者	安田 知一 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 反射防止膜及びそれを用いた画像表示装置

(57) 【要約】

【課題】容易に作成することができ、且つ高い反射防止効果と優れた耐傷性を示す反射防止膜を提供する。

【解決手段】平均粒径が5～200nmの範囲の含フッ素ポリマーの微粒子を少なくとも2個以上積み重ねることにより微粒子間にマイクロボイドを形成してなる低屈折率層を光干渉層に少なくとも一層含むことを特徴とする反射防止膜において、該低屈折率層が含フッ素ポリマー粒子、重合性を有するモノマーおよび／または重合性を有するオリゴマーおよび／または重合性を有するポリマーから成る反射防止膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上に、平均粒径が5～200nmの範囲の含フッ素ポリマーの微粒子を少なくとも2個以上積み重ねることにより微粒子間にマイクロボイドを形成してなる低屈折率層を光干渉層に少なくとも一層含むことを特徴とする反射防止膜において、該低屈折率層が含フッ素ポリマー粒子、重合性を有するモノマーおよび／または重合性を有するオリゴマーおよび／または重合性を有するポリマーから成ることを特徴とする反射防止膜。

【請求項2】 前記光干渉層が低屈折率層、基材のいずれよりも高い屈折率を有する層を少なくとも一層含む複数の層から成り、各層が共通のモノマー、および／またはオリゴマーおよび／またはポリマーをバインダとして含む事を特徴とする請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項3】 前記光干渉層と該光干渉層を設ける基材との間に0.5ミクロン～10ミクロンの膜厚を有するハードコート層を有する事を特徴とする請求項1または2に記載の反射防止膜。

【請求項4】 請求項1に記載の反射防止膜を有する事を特徴とする画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示装置(LCD)等の画像表示装置の画像表示表面の反射率の低下に有効な反射防止膜及び反射防止膜を有する画像表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、可視光のような広い波長領域を有する光に対する反射防止膜としては、金属酸化物等の金属化合物の透明薄膜を積層させた多層膜が用いられてきた。反射防止膜として、多層膜の代わりに低屈折率の単層膜を用いた場合、単色光に対しては有効であるものの、ある程度広い波長領域を有する光に対して単層膜は有効な反射防止効果を示さない。前記の多層膜では、積層数が多いほど波長領域の広い光に対しても有効な反射防止膜となる。そのため、従来の反射防止膜には、物理又は化学蒸着法等の手段によって金属酸化物等を3層以上積層したものが用いられてきた。しかしながら、多層構造の反射防止膜を形成するためには、予め最適に設計された各層の屈折率と膜厚との関係に従い、その膜厚を高精度に制御した物理蒸着をその層の数だけ行う必要がある、煩雑で非常に高コストなものである。また、表面の耐傷性あるいは指紋付着性等の対汚染性の改善のためには例えば新たに含フッ素樹脂からなる層を設ける必要がある。

【0003】上述のような多層膜による方法の他に、空気との界面から膜厚方向に屈折率が徐々に変化するような膜によって反射防止効果を得る方法が、知られている。例えば、特開平2-245702号公報には、ガラス基板とMgF₂の中間の屈折率を持つSiO₂超微粒

子と、MgF₂超微粒子とを混合してガラス基板に塗布し、ガラス基板面から塗布膜面に向かって徐々にSiO₂の混合比を減少させてMgF₂の混合比を増加させることにより、塗布層内の屈折率の変化を大きくさせると共に、塗布層と空気、及び塗布層とガラス基板の界面における屈折率変化を緩やかにすることによって、反射防止効果が得られることが記載されている。このように形成された反射防止膜は、その底面とガラス表面との屈折率の変化が小さいので、高い反射防止効果を示す。

【0004】また、特開平5-13021号公報には、エチルシリケート中に分散したMgF₂、SiO₂を有する超微粒子を用いた二層からなる反射防止膜が開示されている。例えば、第一層は、MgF₂/SiO₂が7/3の層で、第二層は、MgF₂/SiO₂が1/1の層で、第一層の屈折率が1.42そして第二層の屈折率が1.44である。従って、屈折率変化は大きいとは言えず、十分な反射防止効果は得られない。

【0005】また、特開平7-92305号公報には、コア部とその周囲のシェル部からなる屈折率1.428の超微粒子からなり、空気と微粒子とから形成された表面が凹凸の上層部(低屈折率)と、微粒子のみから形成された下層部とからなる反射防止膜が開示されている。そして、上記超微粒子のコア部が、メタクリル酸メチル、メタクリル酸、トリフルオロエチルアクリレート、N-イソプロピルメチルアクリルアミドから形成され、シェル部がスチレン、アクリル酸、アクリル酸ブチルから形成されている。

【0006】更に、特開平7-168006号公報には、空気と微粒子(例、MgF₂)とから形成された表面が凹凸の上層部(低屈折率)、微粒子のみの中層部(中屈折率)、及び微粒子とバインダーから形成された下層部とからなる反射防止膜が開示されている。

【0007】しかしながら、前記の特開平2-245702号公報、特開平5-13021号公報、特開平7-92305号公報及び特開平7-168006号公報に記載の反射防止膜は、空気に対する屈折率が膜厚方向に徐々に変化する原理を利用したものである。これらの反射防止膜は、その作成に、煩雑な操作と、熟練した技術が必要であり、また得られる膜も十分な反射防止効果が得られていない。

【0008】そこで、特願平8-344688において、平均粒径が5～200nmの範囲の含フッ素ポリマーの微粒子を少なくとも2個以上積み重ねることにより微粒子間にマイクロボイドを形成してなる低屈折率層を光干渉層に少なくとも一層含むことを特徴とする反射防止膜を各種ディスプレイの表面に形成する事により、優れた反射防止性能を有する反射防止膜が得られることを開示したが、該反射防止膜の光干渉層は耐傷性に劣るという問題点があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、容易に作成することができ、且つ高い反射防止効果と優れた耐傷性を示す反射防止膜を提供することを目的とする。また本発明は、容易に作成することができ、且つ高い反射防止効果と優れた耐傷性を示す反射防止膜を備えた画像表示装置を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、1) 基材上に平均粒径が5~200nmの範囲の含フッ素ポリマー

(即ち、弗素樹脂)の微粒子を少なくとも2個以上積み重ねることにより微粒子間にマイクロボイドを形成してなる低屈折率層を含むことを特徴とする反射防止膜において、該低屈折率層が含フッ素ポリマー粒子、重合性を有するモノマーおよび/または重合性を有するオリゴマーおよび/または重合性を有するポリマーから成り、耐傷性等に優れた反射防止膜を提供する事にある。上記本発明の反射防止膜の好ましい態様は下記のとおりである。

2) 前記光干渉層が低屈折率層、基材のいずれよりも高い屈折率を有する層を少なくとも一層含む複数の層から成り、各層が共通のモノマー、および/またはオリゴマーおよび/またはポリマーをバインダとして含む。

3) 前記光干渉層と該光干渉層を設ける基材との間に0.5ミクロン~10ミクロンの膜厚を有するハードコート層を有する。

4) 前記1)、2)または3)に記載の反射防止膜を有する画像表示装置。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の反射防止膜は、上記含フッ素ポリマーの微粒子とマイクロボイドからなる低屈折率層が、それよりも高い屈折率を有する高屈折率層の上に形成された2層よりなることが好ましい。またこれらの層が支持体(好ましくは透明フィルム)上に設けられていることが好ましい。また、本発明の反射防止膜は、上記含フッ素ポリマーの微粒子とマイクロボイドからなる低屈折率層が、それよりも高い屈折率を有する高屈折率層の上に形成され、更に高屈折率層が、それよりも低く且つ低屈折率層よりも高い屈折率を有する中屈折率層の上に形成された3層よりなることが好ましい。またこれらの層が支持体(好ましくは透明フィルム)上に設けられていることが好ましい。

【0012】本発明は上記いずれかの反射防止膜を少なくとも一層有することを特徴とする画像表示装置にもある。

【0013】本発明の反射防止膜は、基本的に弗素樹脂(含フッ素ポリマー)の微粒子、重合性を有するモノマーおよび/または重合性を有するオリゴマーおよび/または重合性を有するポリマーから成る低屈折率層を有する。そして、低屈折率層は、上記微粒子を少なくとも2個以上積み重ねることにより微粒子間に形成されたマイクロボイドを含む。

【0014】本発明の反射防止膜の代表的な構成例を図1に示す。低屈折率層1、高屈折率層4、中屈折率層7の3層から成る光干渉層およびハードコート層10が順次、透明フィルム(支持体)11上に形成されている。低屈折率層は、弗素樹脂の微粒子2と微粒子間に形成されたマイクロボイドから形成されている。低屈折率層では、少なくとも2個の弗素樹脂の微粒子が膜厚方向に重ねられることにより、微粒子間にマイクロボイドが形成される。従って、マイクロボイドは、一般に低屈折率層内で均一に配置している。弗素樹脂の微粒子は、一般に溶剤の除去または加熱により、熔融あるいは軟化し、一部バインダ3を介して互いに密着する。あるいは、弗素樹脂の微粒子が官能基(反応性基)を有する場合には、官能基間、官能基-バインダ間の反応により粒子同士が強固に結合することができる。また弗素樹脂の微粒子を、極く少量のシランカップリング剤を用いて密着させることもできる。本発明では特に、ごく少量の多官能モノマーおよび/またはオリゴマーおよび/またはポリマーから成るバインダを含む事によって耐傷性に優れたハード性低屈折率膜となる。ここでモノマーとは、一般に重合反応によって重合体を形成することができる出発物質を指す。一般にはオリゴマーとは、重合度が2から20程度のモノマーの重合体を指すが、ここではそのような比較的低~中分子量の重合体に重合性を有する官能基を導入した重合性の低~中分子量の物質も含んでオリゴマーとする。ポリマーとは、オリゴマーよりも分子量が高く、高分子性が発現する領域の分子量を有する全ての物質を指す。本発明において、重合性を有するモノマーまたは重合性を有するオリゴマーを用いることが好ましい。一般に、光干渉層が多層から成る場合には各光干渉層間および光干渉層とハードコート層との密着の問題が生じるが、本発明の反射防止膜においては、各光干渉層に後述する素材の中から選ばれた同一素材のバインダを含むため、層間密着に優れた膜となる。

【0015】上記微粒子は、一般に1個の粒子の厚さで、平面方向に配置され粒子層を形成し、更に複数の粒子層を重ねて本発明の低屈折率層を形成した形態となる。このため、粒子間に形成されるマイクロボイドは、粒子の大きさがほぼ同じであるので、通常ボイドの大きさ、その間隔において均一に形成されている。本発明の低屈折率層はマイクロでは微粒子であるが、光の波長オーダーで見たときには光学的に均一な層とみなすことができる。

【0016】本発明の低屈折率層の表面の空気屈折率は1であり、本発明の弗素樹脂の微粒子の屈折率は空気の屈折率1よりも高く、一般に1.25から1.45の間にある。そして本発明の低屈折率層は、空気層の屈折率と微粒子自体の屈折率の間に位置することになる。従って、本発明の低屈折率層の屈折率は、弗素樹脂微粒子をより小さくすることによって、素材の屈折率よりもミ

クロボイドの体積分率の分だけ低くすることができる。
弗素樹脂微粒子の平均粒径は、一般に5~200nmの範囲にあり、5~50nmが好ましい。また低屈折率層の層厚は、一般に5~400nmの範囲にあり、50~*

$$m\lambda/4 \times 0.7 < n_1 d_1 < m\lambda/4 \times 1.3 \quad (1)$$

$$n\lambda/4 \times 0.7 < n_2 d_2 < n\lambda/4 \times 1.3 \quad (2)$$

上記式に於て、mは正の整数（一般に、1、2又は3）を表わし、n₁は高屈折率層の屈折率を表わし、d₁は高屈折率層の層厚（nm）を表わし、nは正の奇数（一般に、1）を表わし、n₂は低屈折率層の屈折率を表わし、そしてd₂は低屈折率層の層厚（nm）を表わす。高屈折率層の屈折率n₁は、一般に透明フィルムより少なくとも0.05高く、そして、低屈折率層の屈折率n₂は、一般に高屈折率層の屈折率より少なくとも0.1低くかつ透明フィルムより少なくとも0.05低い。更※

$$h\lambda/4 \times 0.7 < n_3 d_3 < h\lambda/4 \times 1.3 \quad (3)$$

$$k\lambda/4 \times 0.7 < n_4 d_4 < k\lambda/4 \times 1.3 \quad (4)$$

$$j\lambda/4 \times 0.7 < n_5 d_5 < j\lambda/4 \times 1.3 \quad (5)$$

上記式に於て、hは正の整数（一般に、1、2又は3）を表わし、n₃は中屈折率層の屈折率を表わし、d₃は中屈折率層の層厚（nm）を表わし、kは正の整数（一般に、1、2又は3）を表わし、n₄は高屈折率層の屈折率を表わし、d₄は高屈折率層の層厚（nm）を表わし、jは正の奇数（一般に、1）を表わし、n₅は低屈折率層の屈折率を表わし、そしてd₅は低屈折率層の層厚（nm）を表わす。中屈折率層の屈折率n₃は、一般に1.5~1.7の範囲にあり、高屈折率層の屈折率n₄は、一般に1.7~2.2の範囲にある。

【0020】本発明において用いられる弗素樹脂（含フッ素ポリマー）微粒子の平均粒径は、5~200nmの範囲が一般的で、5~50nmである。このような微粒子は、例えば、ポリマーラテックスから得られる。微粒子の粒径が増大すると膜表面での散乱が増加し、200nmを超えると膜ヘイズが生じ、好ましくない。本発明の反射防止膜に使用される弗素樹脂としては、結晶性、非晶性のいずれのものも用いることができる。これまで結晶性を有する弗素樹脂は光線透過率を低減させるために光学材料の膜としては用いることができなかったが、光の波長よりも充分に小さな粒径を有する微粒子を用いることによって、結晶性を有するものであっても光線透過率を低減すること無く反射防止膜として用いることができる。弗素樹脂微粒子は、一般に室温以上のガラス転移温度（T_g）を有し、100℃以上が好ましい。T_g★

*200nmが好ましい。

【0017】多層反射防止膜の一例として、二層を有する反射防止膜では、高屈折率層及び低屈折率層がそれぞれ下記の条件（1）及び（2）を一般に満足する。

※に、高屈折率層の屈折率n₁は、一般に1.5~1.7の範囲にある。

【0018】上記条件（1）及び（2）は、従来から良く知られた条件であり、例えば、特開昭59-50401号公報に記載されている。

【0019】多層反射防止膜の他の例として、三層を有する反射防止膜では、中、高及び低屈折率層がそれぞれ下記の条件（3）~（5）を一般に満足する。

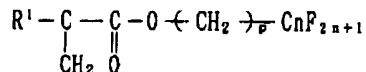
★が室温未満の場合は、微粒子が過度に軟化するために変形、融着し易く、このためマイクロボイドが消失して屈折率が上昇する。弗素樹脂微粒子として、T_gの異なる二種以上の弗素樹脂の微粒子を用いることができる。その場合、T_gの差は少なくとも5℃以上が一般的で、20℃以上が好ましい。

【0021】ポリマーラテックスの弗素樹脂微粒子は、例えば、弗素原子を多く含有し、素材の低屈折率化に貢献するコア部と、比較的フッ素原子の含有量に乏しいシェル部からなるものでも良い。このため、シェル部は、微粒子間または微粒子と下層との密着性の改善することができる。シェル部表面に、アクリロイル基、エポキシ基等の官能基を有していても良い。

【0022】本発明の含フッ素重合体を形成するモノマーとして下記一般式の化合物を挙げることができる

【0023】

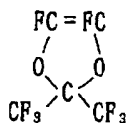
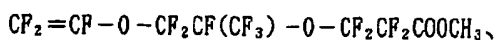
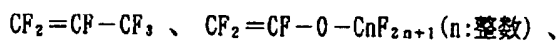
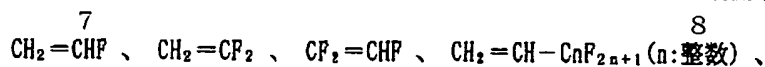
【化1】



【0024】但し、R¹は水素原子、メチル基、またはフッ素原子を表わし、p及びnは、それぞれ正の整数を表わす；

【0025】

【化2】

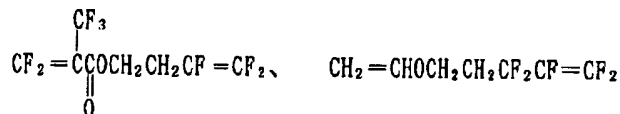
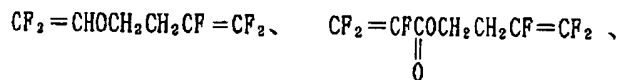
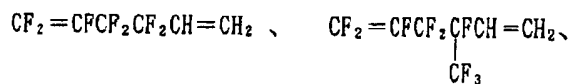
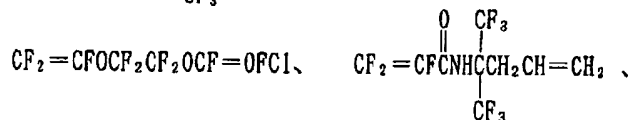
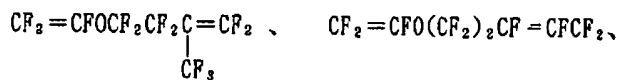
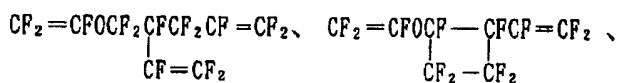
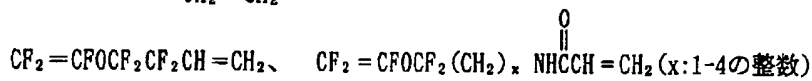
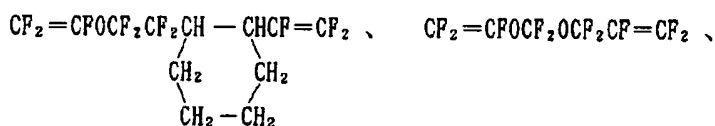
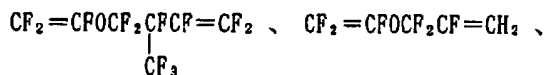
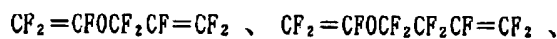


【0026】(但し、nは整数である)

*【化3】

【0027】

*

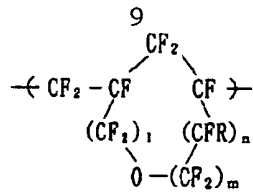


【0028】(但し、xは1~4の整数である)

以下に、上記モノマーより得られる弗素樹脂の例を示す。

【0029】

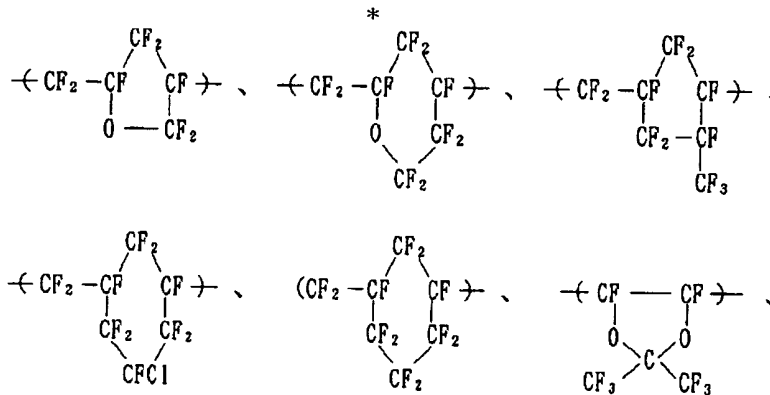
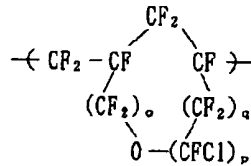
【化4】



【0030】(但し、 $l+m+n$ が1~6の条件で、 l は0~5の整数であり、 m は1~4の整数であり、 n は0~1の整数であり、そしてRはFまたは CF_2 である)

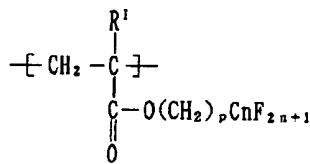
【0031】

【化5】



【0036】

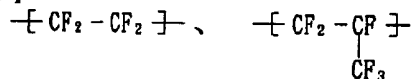
【化8】



【0037】(但し、 R^1 は水素原子、メチル基、またはフッ素原子を表わし、 p 及び n は、それぞれ正の整数を表わす)

【0038】

【化9】



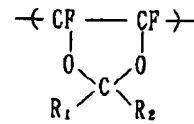
【0039】弗素樹脂の屈折率は、弗素原子の含有量に比例してほぼ直線的に低下し、低屈折率層の屈折率はマイクロボイドの含有量の増加と共にさらに低下する。この両方の含有量を増加させることにより、低屈折率層の屈折率を十分に低くすることができる。従って、弗素樹脂※50

10

*【0032】(但し、 $o+p+q$ が1~6の条件で、 o 、 p 及び q は、それぞれ0~5の整数である)

【0033】

【化6】



【0034】(但し、 R^1 及び R^2 は、それぞれFまたは CF_3 である)

【0035】

【化7】

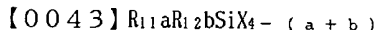
30※は、一般に0.30重量分率以上(好ましくは、0.30~0.75重量分率、特に0.35~0.75重量分率)の弗素原子を含み、低屈折率層が、一般に0.05~0.50体積分率のマイクロボイドを含み、さらに0.10~0.50体積分率が好ましく、特に0.10~0.28体積分率が好ましい。

【0040】単分散の粒径を有する微粒子を最密充填した場合には、微粒子間に26%(0.26体積分率)の空隙(マイクロボイド)が形成され、単純立方充填とした場合は48%に増える。実際の系(低屈折率層)では、40 粒径にある程度の分布が存在するために、これらの値通りにはならない。また、低屈折率層を形成する条件(即ち、微粒子同士の融着方法や融着条件)によっても空隙率は変化する。マイクロボイドの含有量が高すぎると、膜の機械的強度が低下するため、マイクロボイドの体積分率は0.50以下とするのが好ましい。本発明では極少量のバインダを用いるため、バインダと微粒子との比率によって空隙率は変化する。このようにして形成されたマイクロボイド(空隙)が、数十~数百nm(光の波長以下)の大きさであれば、素材を屈折率の点から選択し、そして形成されるマイクロボイドの体積分率を調節するこ

とにより、目的の屈折率を有する透明な膜を形成することができる。

【0041】本発明では低屈折率層に少量のバインダを使用するため、微粒子間に形成されるマイクロボイドを埋め過ぎないように、微粒子間の密着が得られる必要最低限の量用いる必要がある。バインダの好ましい例としては、水系塗布の場合は水溶性の各種多官能エポキシモノマー、水分散性の多官能イソシアネート等が挙げられる。有機溶剤塗布の場合にはポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート等のアクリル系樹脂、(メタ)アクリル系の単官能/多官能モノマー、オリゴマーやポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート等のオリゴマー等を挙げることができる。特に皮膜強度の観点から、上記単官能/多官能モノマーとして好ましく用いられるものとして、下記の具体例を挙げる事ができる。3官能以上の多官能モノマーとしてはペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等があり、2官能モノマーとしてはエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート等があり、単官能モノマーとしてはメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、 α -ブチルアクリレート等がある。

【0042】さらに水系あるいはアルコール系塗布の場合には、有機置換されたケイ素系化合物をこれに含めることができる。これらのケイ素系化合物は一般式：



(ここで R_{11} 及び R_{12} は、それぞれアルキル基、アルケニル基、アリル基、またはハロゲン、エポキシ、アミノ、メルカプト、メタクリロイルないしシアノで置換された炭化水素基を表わし、Xは、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、ハロゲン原子ないしアシルオキシ基から選ばれた加水分解可能な基を表わし、 $a+b$ が1または2である条件下で、 a 及び b はそれぞれ0、1または2である。)で表わされる化合物ないしはその加水分解生成物である。弗素樹脂微粒子が水分散物である場合には、上記水溶性樹脂の使用が好ましい。弗素樹脂微粒子が有機溶媒に分散されている場合には、用いられる溶媒に充分に溶解し、微粒子や支持体との親和性があり、透明性の高いもの(即ち上記アクリル系樹脂及びセルロース誘導体)が好ましく用いられる。また、上記のような重合基を有するモノマー等をバインダとして用いる事により、微粒子層を形成後にUV、加熱等の処理に

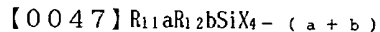
よって架橋を行うことでさらに強固な低屈折率層となる。バインダの添加量としては、微粒子間の密着が得られる必要最低限の量が好ましく、特に15重量%以下が好ましい。

【0044】本発明の反射防止膜は、一般に、支持体とその上に設けられた低屈折率層からなる。支持体は通常、透明フィルムである。透明フィルムを形成する材料としては、セルロース誘導体(例、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース(TAC)、プロピオニルセルロース、ブチルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース及びニトロセルロース)、ポリアミド、ポリカーボネート(例、米国特許番号3023101号に記載のもの)、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート及び特公昭48-40414号公報に記載のポリエステル)、ポリスチレン、ポリオレフィン(例、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリメチルペンテン)、ポリメチルメタクリレート、シンジオタクチックポリスチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド及びポリオキシエチレンを挙げることができる。トリアセチルセルロース、ポリカーボネート及びポリエチレンテレフタレートが好ましい。透明フィルムの屈折率は1.40~1.60が好ましい。

【0045】本発明の反射防止膜が、多層膜である場合、一般に、低屈折率層は、低屈折率層より高い屈折率を有する少なくとも一層の層(即ち、前記の高屈折率層、中屈折率層)と共に用いられる。上記より高い屈折率を有する層を形成するための有機材料としては、熱可塑性樹脂(例、ポリスチレン、ポリスチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリスチレン以外の芳香環、複素環、脂環式環状基を有するポリマー、またはフッ素以外のハロゲン基を有するポリマー)；熱硬化性樹脂組成物(例、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ないしエポキシ樹脂などを硬化剤とする樹脂組成物)；ウレタン形成性組成物(例、脂環式ないしは芳香族イソシアネートおよびポリオールとの組み合わせ)；およびラジカル重合性組成物(上記の化合物(ポリマー等)に二重結合を導入することにより、ラジカル硬化を可能にした変性樹脂またはブレポリマーを含む組成物)などを挙げることができる。高い皮膜形成性を有する材料が好ましい。上記より高い屈折率を有する層は、有機材料中に分散した無機系微粒子も使用することができる。上記に使用される有機材料としては、一般に無機系微粒子が高屈折率を有するため有機材料単独で用いられる場合よりも低屈折率ものも用いることができる。そのような材料例として、上記に述べた有機材料の他、アクリル系を含むビニル系共重

体、ポリエステル、アルキド樹脂、繊維素系重合体、ウレタン樹脂およびこれらを硬化せしめる各種の硬化剤、硬化性官能基を有する組成物など、透明性があり無機系微粒子を安定に分散せしめる各種の有機材料を挙げることができる。特に皮膜強度の観点から、上記硬化性官能基を有する組成物として好ましく用いられるものとして、下記の具体例を挙げる事ができる。3官能以上の多官能モノマーとしてはペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等があり、2官能モノマーとしてはエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート等があり、単官能モノマーとしてはメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、 α -ブチルアクリレート等がある。

【0046】さらに水系塗布あるいはアルコール系塗布の場合には、有機置換されたケイ素系化合物をこれに含めることができる。これらのケイ素系化合物は一般式：



(ここで R_{11} 及び R_{12} は、それぞれアルキル基、アルケニル基、アリル基、またはハロゲン、エポキシ、アミノ、メルカプト、メタクリロイルないしシアノで置換された炭化水素基を表わし、 X は、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、ハロゲン原子ないしアシルオキシ基から選ばれた加水分解可能な基を表わし、 $a+b$ が1または2である条件下で、 a 及び b はそれぞれ0、1または2である。)で表わされる化合物ないしはその加水分解生成物である。

【0048】これらに分散される無機系微粒子の好ましい無機化合物としては、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、アンチモン、錫などの金属元素の酸化物を挙げることができる。これらの化合物は、微粒子状で、即ち粉末ないしは水および/またはその他の溶媒中へのコロイド状分散体として、市販されている。これらをさらに上記の有機材料または有機ケイ素化合物中に混合分散して使用する。

【0049】上記より高い屈折率を有する層を形成する材料として、被膜形成性で溶剤に分散し得るか、それ自身が液状である無機系材料(例、各種元素のアルコキシド、有機酸の塩、配位性化合物と結合した配位化合物(例、キレート化合物)、活性無機ポリマー)を挙げることができる。これらの好適な例としては、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ- i -プロポキシド、チタ

ンテトラ- n -プロポキシド、チタンテトラ- n -ブトキシド、チタンテトラ- sec -ブトキシド、チタンテトラ- $tert$ -ブトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ- i -プロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、アンチモントリエトキシド、アンチモントリブトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ- i -プロポキシド、ジルコニウムテトラ- n -プロポキシド、ジルコニウムテトラ- n -ブトキシド、ジルコニウムテトラ- sec -ブトキシド及びジルコニウムテトラ- $tert$ -ブトキシドなどの金属アルコレート化合物；ジイソプロポキシチタニウムビス(アセチルアセトネート)、ジブトキシチタニウムビス(アセチルアセトネート)、ジエトキシチタニウムビス(アセチルアセトネート)、ビス(アセチルアセトン)ジルコニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムジ- n -ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ- i -プロポキシドモノメチルアセトアセテート及びトリ- n -ブトキシドジルコニウムモノエチルアセトアセテートなどのキレート化合物；さらには炭酸ジルコニールアンモニウムあるいはジルコニウムを主成分とする活性無機ポリマーなどを挙げることができる。上記に述べた他に、屈折率が比較的低いが上記の化合物と併用できるものとしてとくに各種のアルキルシリケート類もしくはその加水分解物、微粒子状シリカとくにコロイド状に分散したシリカゲルも使用することができる。

【0050】本発明の反射防止膜は、表面にアンチグレア機能(即ち、入射光を表面で散乱させて膜周囲の景色が膜表面に移るのを防止する機能)を有するように処理することができる。例えば、このような機能を有する反射防止膜は、透明フィルムの表面に微細な凹凸を形成し、そしてその表面に反射防止膜(例、低屈折率層等)を形成することにより得られる。上記微細な凹凸の形成は、例えば、無機又は有機の微粒子を含む層を透明フィルム表面に形成することにより行なわれる。あるいは、弗素樹脂微粒子とは異なる、50nm~5 μ mの粒径を有する微粒子を低屈折率層形成用塗布液に、弗素樹脂微粒子の0.1~50重量%の量で導入し、反射防止膜の最上層に凹凸を形成しても良い。アンチグレア機能を有する(即ち、アンチグレア処理された)反射防止膜は、一般に、3~30%のヘイズを有する。

【0051】本発明の反射防止膜(アンチグレア機能を有する反射防止膜が好ましい)は、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイ(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)、陰極管表示装置(CRT)等の画像表示装置に組み込むことができる。このような反射防止膜を有する画像表示装置は、入射光の反射が防止され、視認性が格段に向上する。本発明の反射防止膜を備えた液晶表示装置(LCD)は、たとえば、下記の構成を有する。透明電極を有する一対の基板

とその間に封入されたネマチック液晶からなる液晶セル、及び液晶セルの両側に配置された偏光板からなる液晶表示装置であって、少なくとも一方の偏光板が表面に本発明の反射防止膜を備えている液晶表示装置。

【0052】本発明の反射防止膜の低屈折率層は、たとえば、この層を形成するための塗布液（水及び／又は有機溶剤中に分散した弗素樹脂微粒子）を、カーテンフローコート、ディップコート、スピンコート、ロールコート等の塗布法によって、透明フィルムあるいは高又は中屈折率層等に塗布し、乾燥することにより形成される。

【0053】本発明においては、中間層としてハードコート層、防湿防止層、帯電防止層等を、透明フィルム上に設けることもできる。ハードコート層としては、アクリル系、ウレタン系、エポキシ系のポリマー及び／又はオリゴマー及びモノマーの他に、シリカ系の材料も使用することができる。

【0054】

【実施例】

実施例1

25重量部のジペンタエリスリトールペンタ／ヘキサアクリレート（商品名：DPHA、日本化薬（株）製）、25重量部のウレタンアクリレートオリゴマー（商品名：UV-6300B、日本合成化学工業（株）製）、2重量部の光重合開始剤（商品名：イルガキュア-907、チバーガイギー社製）及び0.5重量部の増感剤（商品名：カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）を50重量部のメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、TACフィルム上にバーコータを用いて塗布し、次いで塗布膜に紫外線照射してハードコート層（層厚：5μm）を形成した。続いて、ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート-ジビニルベンゼン-ヒドロキシエチルメタクリレートの乳化共重合によって得た弗素樹脂微粒子（平均粒径：30nm、屈折率：1.421）と、上記ハードコート層に用いた組成物のUV-6300BをDPHAに置き換えた組成物（屈折率：1.535）を混合して得た塗布液（固形分：1重量％；弗素樹脂微粒子／バイнда＝84／16、重量比）を、高屈折率層上にスピンコータを用いて塗布し、120℃で乾燥した後に塗布膜に紫外線照射することで、弗素樹脂微粒子とごく少量のバイндаからなる膜厚91nmの低屈折率層を形成し、反射防止膜を得た。低屈折率層の屈折率（ n_{layer} ）は、その反射率（ R ）及びTACフィルム（透明支持体）の屈折率（ n_{base} ）から下記式より求めた。

【0055】

【数1】

$$n_{\text{layer}} = \sqrt{n_{\text{base}} \times \frac{1+\sqrt{R}}{1-\sqrt{R}}}$$

【0056】また、低屈折率層のマイクロボイドの体積分

率（ V_{layer} ）は、低屈折率層の屈折率（ n_{layer} ）、含フッ素微粒子の屈折率とバイндаの屈折率の平均の屈折率（ n_{material} ）から下記式より求めた。

$$V_{\text{layer}} = (n_{\text{layer}} - n_{\text{material}}) / (1 - n_{\text{material}})$$

その結果、反射防止膜（TACフィルム及び低屈折率層）の反射率は、550nmの波長において反射率1.945%であり、低屈折率層の屈折率は1.400と計算され、約0.10体積分率のマイクロボイドを含有していることが示唆された。更に、低屈折率層を電子顕微鏡で観察したところ、ほぼ3個の弗素樹脂微粒子が膜厚方向に重なってマイクロボイドを形成していることが認められた。また、鉛筆硬度は3Hであり、#0000のステールワールによる擦りで表面に傷が付かず、耐傷性に優れる事が分かった。

【0057】実施例2

25重量部のジペンタエリスリトールペンタ／ヘキサアクリレート（商品名：DPHA、日本化薬（株）製）、25重量部のウレタンアクリレートオリゴマー（商品名：UV-6300B、日本合成化学工業（株）製）、2重量部の光重合開始剤（商品名：イルガキュア-907、チバーガイギー社製）及び0.5重量部の増感剤（商品名：カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）を50重量部のメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、TACフィルム上にバーコータを用いて塗布し、次いで塗布膜に紫外線照射してハードコート層（層厚：5μm）を形成した。TiO₂の微分散液とバイндаとして上記ハードコート層に用いた組成物のUV-6300BをDPHAに置き換えた組成物（重合後の屈折率：1.535）を含む塗布液（固形分：2重量％、TiO₂／バイнда＝22／78、重量比）を、ハードコート層の上にスピンコータを用いて塗布し、120℃で乾燥した後に紫外線照射して、中屈折率層（屈折率：1.62、層厚：78nm）を形成した。TiO₂の微分散液と上記バイндаを含む塗布液（固形分：2重量％、TiO₂／バイнда＝68／32、重量比）を、中屈折率層の上にスピンコータを用いて塗布し、120℃で乾燥した後に塗布膜に紫外線照射して、高屈折率層（屈折率：2.00、層厚：127nm）を形成した。さらに、ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート-ジビニルベンゼン-ヒドロキシエチルメタクリレートの乳化共重合によって得た弗素樹脂微粒子（平均粒径：30nm、屈折率：1.421）と、上記中／高屈折率層に用いたバイнда（屈折率：1.535）を混合して得た塗布液（固形分：1重量％；弗素樹脂微粒子／バイнда＝84／16、重量比）を、高屈折率層上にスピンコータを用いて塗布し、120℃で乾燥した後に塗布膜に紫外線照射することで、弗素樹脂微粒子とごく少量のバイндаからなる膜厚91nmの低屈折率層を形成し、反射防止膜を得た。その結果、低屈折率層の屈折率は1.400であ

り、約0.10体積分率のマイクロボイドを含有していることが示唆された。更に、低屈折率層を電子顕微鏡で観察したところ、ほぼ3個の弗素樹脂微粒子が膜厚方向に重なってマイクロボイドを形成していることが認められた。反射防止膜(TACフィルム及び低屈折率層)の反射防止効果は、450nmから650nmの波長領域において反射率0.5%未満であり、従来用いられてきた物理蒸着による多層膜の反射防止膜と同等であることがわかった。また、鉛筆硬度は3Hであり、#0000の

【0058】比較例

ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート(商品名:ビスコート6FM、大阪有機化学(株)製)、0.48重量分率の弗素原子含有)を乳化重合し、弗素樹脂微粒子(平均粒径:30nm、屈折率:1.387)を得た。この弗素樹脂微粒子85重量部に対してポリビニルアルコール(商品名:PVA203、クラレ(株)、屈折率:1.520)を15重量部をバインダとして添加した水/メタノール=9/1の分散媒に分散した塗布液(固形分:1重量%)を、実施例1、2と同様にハードコート層を塗工したトリアセチルセルロース(TAC)フィルム上にスピンコートを用いて塗布し、40℃の温度で乾燥して、弗素樹脂微粒子からなる膜厚100nmの低屈折率層を形成し、反射防止膜を得た。更に、低屈折率層を電子顕微鏡で観察したところ、ほぼ3個の弗素樹脂微粒子が膜厚方向に重なってマイクロボイドを形成していることが認められた。反射防止膜(TACフィルム

及び低屈折率層)の反射率は、1.331%(波長550nmの光に対する)であり、低屈折率層の屈折率は1.366(約0.10体積分率のマイクロボイド含有)と計算された。しかし、耐傷性に劣っており、鉛筆硬度Bであり、#0000のスチールウールで擦ったところ、光干渉層が一部脱落した。

【0059】

【発明の効果】本発明の反射防止膜を構成する低屈折率層は、弗素樹脂微粒子と微粒子間に形成されたマイクロボイドから形成されている。この低屈折率層は、その材料より低い屈折率を有する層であり極めて低い屈折率を有すると同時に、ごく少量のバインダを介して微粒子が互いに強固に結びついているために耐傷性に優れる。特に、この低屈折率層を高屈折率を有する少なくとも一層と共に用いた反射防止膜は、高い反射防止効果を示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の反射防止膜の代表的な一例の断面図を示す。

【符号の説明】

- | | |
|-------|----------|
| 1 | 低屈折率層 |
| 2 | 含フッ素微粒子 |
| 3、6、9 | バインダ |
| 4 | 高屈折率層 |
| 5、8 | 金属酸化物微粒子 |
| 7 | 中屈折率層 |
| 10 | ハードコート層 |
| 11 | 透明フィルム |

【図1】

